

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/78174 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01M 8/02, 8/10

[DE/DE]; Schrieffstrasse 32, 52224 Stolberg-Mausbach  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/01077

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. März 2001 (17.03.2001)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **FORSCHUNGSZENTRUM  
JÜLICH GMBH**, Personal und Recht - Patente (PR-PT),  
52425 Jülich (DE)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR)

(30) Angaben zur Priorität:  
100 16 820.5 5. April 2000 (05.04.2000) DE

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**  
[DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder, und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DOHLE, Hendrik**

**BEST AVAILABLE COPY**

(54) Title: FUEL CELL WITH A DIFFUSION LAYER

(54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZELLE MIT DIFFUSIONSSCHICHT

(57) Abstract: A fuel cell, wherein the diffusion layer used for the distribution of fuel to the anodic catalyst layer exhibits various diffusivities created advantageously by decreasing the thickness of said layer in the direction of the fuel flow. The inventive diffusion layer provides a regular, more uniform fuel concentration profile directly at the anode as opposed to that in the free anode region. The diffusion layer can be used advantageously in a methanol fuel cell.

(57) Zusammenfassung: Eine Brennstoffzelle, bei der die Diffusionsschicht zur Verteilung des Brennstoffs an die anodische Katalysatorschicht unterschiedliche Diffusivitäten aufweist. Diese werden vorteilhaft durch eine abnehmende Schichtdicke dieser Schicht in Strömungsrichtung des Brennstoffes verwirklicht. Durch die erfindungsgemäße Diffusionsschicht wird regelmäßig ein gleichförmigeres Konzentrationsprofil an Brennstoff direkt an der Anode im Gegensatz zu dem im freien Anodenraum erzielt. Vorteilhaft kann diese Diffusionsschicht in einer Methanol-Brennstoffzelle eingesetzt werden.

WO 01/78174 A1

## Beschreibung

## Brennstoffzelle mit Diffusionsschicht

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle mit einer Diffusionsschicht, in der eine direkte elektrochemische Umsetzung eines Brennstoffs in Elektrizität stattfindet, insbesondere eine Niedertemperatur-Brennstoffzelle.

Ein typisches Beispiel für eine solche Niedertemperatur-Brennstoffzelle ist die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), bei der Methanol bei niedriger Temperatur direkt verstromt wird.

Eine derartige Brennstoffzelle weist einen Anodenraum mit einer Anode, eine Elektrolytmembran und einen Kathodenraum mit einer Kathode auf. Der Kathode wird durch den Kathodenraum ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird durch den Anodenraum ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff oder Methanol zugeführt. Kathode und Anode einer Brennstoffzelle weisen in der Regel eine durchgehende Porosität auf, damit die beiden Betriebsmittel Oxidationsmittel und Brennstoff den aktiven Bereichen der Elektroden zugeführt werden können. Ferner weisen die Elektroden typischerweise eine Katalysatorschicht auf, in der die eigentlichen elektrochemisch katalysierten Vorgänge stattfinden.

Durch die oben beschriebene Konstruktion bedingt wird anodenseitig der zugeführte Brennstoff, im Fall einer Methanol-Brennstoffzelle ein Methanol/Wassergemisch, während des Betriebs entlang der Anode abgereichert. Das bedeutet, daß der Brennstoff mit einem hohen Methanolgehalt in den Anodenraum eingeleitet wird und sich in Stromungsrichtung entlang der Anode abreichert. Anschließend tritt er mit einem geringen Methanolgehalt wieder aus dem Anodenraum aus. Bei den bisherigen Konstruktionen einer Methanol-Brennstoffzelle treten dabei folgende Nachteile auf. Die hohe Methanolkonzentration am Einlaß des Anodenraums bewirkt eine erhöhte Permeation des Methanols durch die Elektrolytmembran und führt dadurch auf der Kathodenseite zur Bildung eines Mischpotentials. Dies wirkt sich regelmäßig negativ auf die Brennstoffeffizienz aus. Dem gegenüber können die geringen Methanolkonzentrationen am Auslaß des Anodenraums zu Diffusionsüberspannungen führen. Auch dies wirkt sich negativ auf den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle aus.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Brennstoffzelle zu schaffen, die die oben genannten Nachteile der variierenden Brennstoffkonzentrationen entlang der Anode während des Betriebs verringert und regelmäßig einen verbesserten Wirkungsgrad erzielt.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den darauf rückbezogenen Ansprüchen.

BEST AVAILABLE COPY

Dazu umfaßt die erfindungsgemäße Methanol-Brennstoffzelle einen Anodenraum mit einer Anode, wobei auf der Anode eine Diffusionsschicht angeordnet ist.

Die Diffusionsschicht der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle weist unterschiedliche Diffusivitäten für den Brennstoff auf. Diese treten insbesondere entlang der Elektrode, vorzugsweise in Richtung von Brennstoffeinlaßseite zur Brennstoffauslaßseite auf. Unter unterschiedlicher Diffusivität für den Brennstoff ist zu verstehen, daß der Teilchenstrom des Brennstoffes aus dem freien Anodenraum durch die Diffusionsschicht zur Elektrode unterschiedliche Werte annimmt. In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird dies durch eine Diffusionsschicht mit unterschiedlicher Dicke realisiert. Im Rahmen der Erfindung wurde gefunden, daß sich dadurch die Weglänge, die der Brennstoff durch das poröse Material der Diffusionsschicht zurücklegt, ändert. Wird die Schichtdicke des porösen Materials erhöht, erhöht sich auch die Weglänge. Der Teilchenstrom nimmt entsprechend ab.

Durch die Variation der Diffusivität der Diffusionsschicht kann die Konzentration des Brennstoffes direkt an der anodischen Katalysatorschicht beeinflusst werden.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung nimmt die Dicke der Diffusionsschicht von der Brennstoffeinlaßseite zur Brennstoffauslaßseite kontinuierlich ab. Die hohen Anfangskonzentrationen im freien Anodenraum am Brennstoffeinlaß werden durch eine dicke Diffusionsschicht direkt an der Anode abgepuffert, bzw. reduziert. Gleichzeitig wird der geringe Gehalt an Brennstoff an der Brennstoffauslaßseite durch eine dünne Diffusionsschicht dort nahezu unverändert an die Anode geführt.



Durch eine solche Diffusionsschicht wird regelmäßig ein gleichförmigeres Konzentrationsprofil direkt an der Anode im Gegensatz zu dem im freien Anodenraum erzielt.

5 In einem Ausführungsbeispiel wird eine erfindungsgemäße Methanol-Brennstoffzelle als Niedertemperatur-Brennstoffzelle mit einer Diffusionsschicht, die unterschiedliche Diffusivitäten aufweist, wie folgt hergestellt.

10 Dabei wird die Diffusionsschicht auf einen Stromleiter, der in Form eines Graphitgewebes vorliegt, aufgebracht. Eine Mischung aus 15 % PTFE und 85 % Aktivkohle (z. B. XC 72) wird ausgewogen, gemischt, mit einem Wasser/Iso-  
propanol Gemisch verdünnt und so eine spritzfähige Form  
15 erzeugt. Die spritzfähige Mischung wird anschließend auf den Stromleiter aufgespritzt, wobei die Belegung üblicherweise von ca. 4 bis 12 mg/cm<sup>2</sup> variiert.

20 Diese Diffusionsschicht für eine Methanol-Brennstoffzelle umfaßt poröses Material und ist durchlässig für Methanol, Wasser und CO<sub>2</sub>. Der Brennstoff gelangt aus dem freien Anodenraum durch die Diffusionsschicht an die Anode, wo er an der Katalysatorschicht reagieren kann. Die entstehenden Reaktionsprodukte, Wasser und  
25 CO<sub>2</sub>, können durch die Diffusionsschicht zurück in den Anodenraum diffundieren. Eine geeignete Diffusionsschicht umfaßt typischerweise PTFE und Aktivkohle, wobei das PTFE bei der Herstellung der Diffusionsschicht in Form von feinkörnigem Pulver oder auch als Suspension vorliegen kann.  
30

Eine unterschiedliche Diffusivität in der Diffusions-  
schicht ergibt sich alternativ auch durch unterschied-  
liche Porositäten oder auch durch unterschiedliche Zu-  
sammensetzungen innerhalb der Diffusionsschicht. So hat  
5 der Anteil an PTFE in der Mischung einen deutlichen  
Einfluß auf die Diffusivität der Diffusionsschicht.

Möglich ist aber auch jegliche Kombination dieser drei  
Alternativen, so beispielsweise unterschiedliche Zusam-  
10 mensetzungen kombiniert mit unterschiedlichen Schicht-  
dicken.

## Patentansprüche

- 
- 1) Brennstoffzelle umfassend einen Anodenraum mit  
einer Anode, sowie einer auf der Anode angeordneten  
Diffusionsschicht,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 daß die Diffusionsschicht unterschiedliche Diffu-  
sivitäten aufweist.
- 2) Brennstoffzelle nach vorhergehendem Anspruch,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 daß die Diffusionsschicht eine variierende Dicke  
aufweist.
- 3) Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden  
Ansprüche,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
daß die Dicke der Diffusionsschicht um wenigstens  
10 % variiert.
- 4) Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden  
Ansprüche,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
daß die Dicke der Diffusionsschicht entlang der  
Anode variiert.
- 5) Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden  
Ansprüche,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
daß die Dicke der Diffusionsschicht entlang der



Strömungsrichtung des Brennstoffs an der Anode abnimmt.

5 6) Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Diffusionsschicht unterschiedliche Porositäten aufweist.

10 7) Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Diffusionsschicht unterschiedliche Zusammensetzungen innerhalb der Diffusionsschicht aufweist.

15 8) Methanol-Brennstoffzelle als Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No.

PCT/DE 01/01077

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/02 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 840 438 A (WILKINSON, DAVID P. ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) column 2, line 59 - column 3, line 10 column 9, line 25-42 column 9, line 65 - column 10, line 29 claims 1, 2, 4, 11, 12, 24, 26, 27, 32	1, 6-8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 032 (E-379), 7 February 1986 (1986-02-07) & JP 60 189868 A (FUJI DENKI SOUGOU KENKYUSHO KK, OTHERS 01), 27 September 1985 (1985-09-27) abstract	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- E\* earlier document but published on or after the international filing date
- L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 July 2001

Date of mailing of the international search report

03/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo-nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reich, C

BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.  
PCT/DE 01/01077

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 96 35003 A (DU PONT)  7 November 1996 (1996-11-07)  claims 1, 3, 11-13  page 15, line 34-38  page 16, line 37 - page 17, line 10  page 23, line 17</p>	1-8
A	<p>DE 198 38 814 A (FUJI ELECTRIC CO. LTD.)  4 March 1999 (1999-03-04)  abstract  column 13, line 25-27</p>	

BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Internat. Application No.

PCT/DE 01/01077

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5840438	A	24-11-1998	AU 708709 B	12-08-1999
			AU 6729196 A	19-03-1997
			CA 2229234 A	06-03-1997
			WO 9708766 A	06-03-1997
			DE 69608808 D	13-07-2000
			DE 69608808 T	28-12-2000
			EP 0846347 A	10-06-1998
			JP 11511289 T	28-09-1999
JP 60189868	A	27-09-1985	JP 1833834 C	29-03-1994
			JP 5044781 B	07-07-1993
WO 9635003	A	07-11-1996	AU 4421596 A	21-11-1996
			US 5863395 A	26-01-1999
DE 19838814	A	04-03-1999	JP 11135133 A	21-05-1999

BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/DE 01/01077

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 H01M8/02 H01M8/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 5 840 438 A (WILKINSON DAVID P ET AL) 24. November 1998 (1998-11-24) Spalte 2, Zeile 59 - Spalte 3, Zeile 10 Spalte 9, Zeile 25-42 Spalte 9, Zeile 65 - Spalte 10, Zeile 29 Ansprüche 1, 2, 4, 11, 12, 24, 26, 27, 32	1, 6-8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 032 (E-379), 7. Februar 1986 (1986-02-07) & JP 60 189868 A (FUJI DENKI SOUGOU KENKYUSHO:KK; OTHERS: 01), 27. September 1985 (1985-09-27) Zusammenfassung	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelöhnt)

O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juli 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Reich, C

next AVAILABLE COPY



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen

PGI/DE 01/01077

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitrag Anspruch Nr.
-----------	--	----------------------

A	<p>WO 96 35003 A (DU PONT)</p> <p>7. November 1996 (1996-11-07)</p> <p>Ansprüche 1, 3, 11-13</p> <p>Seite 15, Zeile 34-38</p> <p>Seite 16, Zeile 37 - Seite 17, Zeile 10</p> <p>Seite 23, Zeile 17</p>	1-8
A	<p>DE 198 38 814 A (FUJI ELECTRIC CO. LTD)</p> <p>4. März 1999 (1999-03-04)</p> <p>Zusammenfassung</p> <p>Spalte 13, Zeile 25-27</p>	

BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aldenzeichen  
PCT/DE 01/01077

C (Fortsetzung) - ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beif. Anspruch Nr.
A	<p>WO 96 35003 A (DU PONT)</p> <p>7. November 1996 (1996-11-07)</p> <p>Ansprüche 1, 3, 11-13</p> <p>Seite 15, Zeile 34-38</p> <p>Seite 16, Zeile 37 - Seite 17, Zeile 10</p> <p>Seite 23, Zeile 17</p>	1-8
A	<p>DE 198 38 814 A (FUJI ELECTRIC CO. LTD)</p> <p>4. März 1999 (1999-03-04)</p> <p>Zusammenfassung</p> <p>Spalte 13, Zeile 25-27</p>	

BEST AVAILABLE COPY